

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-318597

(43)Date of publication of application : 12.12.1997

(51)Int.Cl.

G01N 27/419

G01N 27/416

(21)Application number : 09-055237

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 10.03.1997

(72)Inventor : KATO NOBUHIDE
NAKAGAKI KUNIHIKO

(30)Priority

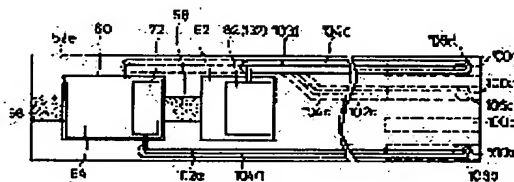
Priority number : 08 74718 Priority date : 28.03.1996 Priority country : JP

(54) GAS SENSOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To measure the quantity of oxides or combustible gases in a gas to be measured accurately by avoiding intrusion of oxygen through parts other than the introduction port of the gas to be measured.

SOLUTION: Compact insulation layers 104a sandwiching the lead wires 102a of a measuring electrode 72 are formed while being spaced apart by a predetermined distance from a wall face constituting a first chamber 60 on the measuring electrode 72 side, and compact insulation layers 104d sandwiching the lead wires 102d of a detection electrode 82 are formed while being spaced apart by a predetermined distance from a wall face constituting a second chamber 62 on the detection electrode 82 side. Compact insulation layers 104c sandwiching the lead wires 102c of an inner pump electrode 64 in the first chamber 60 are formed while being spaced apart by a predetermined distance from a wall face constituting the first chamber 60 on the inner pump electrode 64 side. The compact insulation layers 104a, 104c and 104d can select a material having low porosity, e.g. lower than 10%, from insulating materials, e.g. alumina or spinel.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.08.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-318597

(43) 公開日 平成9年(1997)12月12日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 27/419 27/416			G 0 1 N 27/46	3 2 7 H 3 2 7 E 3 2 7 N 3 3 1 3 7 1 G
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 20 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平9-55237

(22) 出願日 平成9年(1997)3月10日

(31) 優先権主張番号 特願平8-74718

(32) 優先日 平8(1996)3月28日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町2番56号

(72) 発明者 加藤 伸秀

愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町2番56号 日
本碍子株式会社内

(72) 発明者 中垣 邦彦

愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町2番56号 日
本碍子株式会社内

(74) 代理人 弁理士 千葉 剛宏 (外1名)

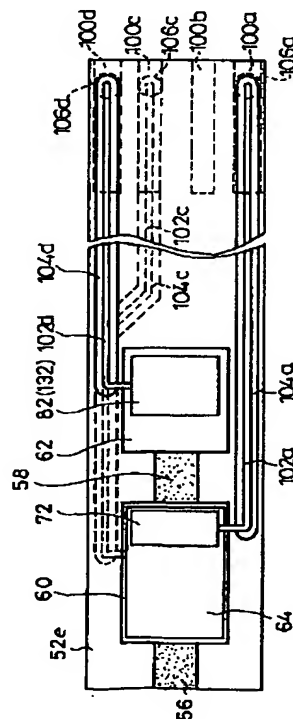
(54) 【発明の名称】 ガスセンサ

(57) 【要約】

【課題】被測定ガスの導入口以外からの酸素の侵入を回避し、これによって前記被測定ガス中の酸化物又は可燃性ガスの量を高精度に測定できるようにする。

【解決手段】測定電極72のリード線102aを挟む緻密化絶縁層104aを、測定電極72側が第1室60を構成する壁面から所定距離だけ離間させ、検出電極82のリード線102dを挟む緻密化絶縁層104dを、検出電極82側が第2室62を構成する壁面から所定距離だけ離間させて形成する。第1室60内の内側ポンプ電極64のリード線102cを挟む緻密化絶縁層104cを、内側ポンプ電極64側が第1室60を構成する壁面から所定距離だけ離間させて形成する。緻密化絶縁層104a、104c及び104dは、例えば、アルミナやスピネル等の絶縁材料の中から気孔率の小さい材料、好ましくは、気孔率が10%以下の材料を選択して用いることができる。

FIG. 3



【特許請求の範囲】

【請求項1】酸素イオン伝導性固体電解質からなる基体を含む壁面にて区画された第1室の内外に配設される内側ポンプ電極及び外側ポンプ電極を有し、かつ、外部空間から前記第1室内に導入された被測定ガスに含まれる酸素を、前記内側ポンプ電極及び外側ポンプ電極間に印加される制御電圧に基づいてポンピング処理する主ポンプ手段と、

酸素イオン伝導性固体電解質からなる基体を含む壁面にて区画された第2室の内外に配設される内側検出電極及び外側検出電極を有し、かつ、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガス中に含まれる所定ガス成分を触媒作用及び／又は電気分解により分解させ、該分解によって発生した酸素を、前記内側検出電極及び外側検出電極間に印加される測定用ポンプ電圧に基づいてポンピング処理する測定用ポンプ手段と、

前記測定用ポンプ手段によりポンピング処理される前記酸素の量に応じて生じるポンプ電流を検出する電流検出手段とを具備し、

固体電解質グリーンシート上に絶縁層及び導体層を形成し、更に、複数のグリーンシートを積層一体化して焼成してなるガスセンサであって、

前記主ポンプ手段により制御された第1室内の酸素濃度を前記第2室内において所定の範囲で維持すべく、少なくとも前記第2室内の前記内側検出電極に接続される前記導体層を構成するリード線の絶縁状態が、前記絶縁層を構成する緻密化された絶縁材料を用いて維持され、前記電流検出手段にて検出されたポンプ電流に基づいて前記被測定ガス中の前記所定ガス成分を測定することを特徴とするガスセンサ。

【請求項2】酸素イオン伝導性固体電解質からなる基体を含む壁面にて区画された第1室の内外に配設される内側ポンプ電極及び外側ポンプ電極を有し、かつ、外部空間から前記第1室内に導入された被測定ガスに含まれる酸素を、前記内側ポンプ電極及び外側ポンプ電極間に印加される制御電圧に基づいてポンピング処理する主ポンプ手段と、

酸素イオン伝導性固体電解質からなる基体を含む壁面にて区画された第2室の内外に配設される内側検出電極及び外側検出電極を有し、かつ、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガス中に含まれる所定ガス成分を触媒作用及び／又は電気分解により分解させ、該分解によって発生した酸素の量と前記外側検出電極側のガスに含まれる酸素の量との差に応じた起電力を発生する濃度検出手段と、

前記濃度検出手段により発生する前記起電力を検出する電圧検出手段とを具備し、

固体電解質グリーンシート上に絶縁層及び導体層を形成し、更に、複数のグリーンシートを積層一体化して焼成してなるガスセンサであって、

前記主ポンプ手段により制御された前記第1室内の酸素濃度を前記第2室内において所定の範囲で維持すべく、少なくとも前記第2室内の前記内側検出電極に接続される前記導体層を構成するリード線の絶縁状態が、前記絶縁層を構成する緻密化された絶縁材料を用いて維持され、

前記電圧検出手段にて検出された前記起電力に基づいて被測定ガス中の前記所定ガス成分を測定することを特徴とするガスセンサ。

【請求項3】請求項1又は2記載のガスセンサにおいて、

前記所定ガス成分が酸化物であることを特徴とするガスセンサ。

【請求項4】請求項3記載のガスセンサにおいて、前記酸化物が窒素酸化物であることを特徴とするガスセンサ。

【請求項5】請求項1又は2記載のガスセンサにおいて、

前記所定ガス成分が可燃ガスであり、

前記主ポンプ手段は、前記第1室内の雰囲気を前記可燃ガスが燃焼しない所定の酸素量に設定することを特徴とするガスセンサ。

【請求項6】請求項5記載のガスセンサにおいて、前記可燃ガスは、水素、一酸化炭素、炭化水素等のガスであることを特徴とするガスセンサ。

【請求項7】請求項1～6のいずれか1項に記載のガスセンサにおいて、

前記絶縁材料は、気孔率が10%以下の材料からなることを特徴とするガスセンサ。

【請求項8】請求項1～7のいずれか1項に記載のガスセンサにおいて、

前記絶縁材料からなる絶縁層は、前記リード線が少なくとも前記第2室内の前記内側検出電極に対して導出される壁面から所定距離手前の部分まで配設されることを特徴とするガスセンサ。

【請求項9】請求項1～8のいずれか1項に記載のガスセンサにおいて、

前記絶縁材料からなる絶縁層は、前記リード線が当該ガスセンサの外部に対して導出される部分から所定距離手前の部分まで配設されることを特徴とするガスセンサ。

【請求項10】請求項1～9のいずれか1項に記載のガスセンサにおいて、

前記絶縁材料からなる絶縁層は、前記リード線の中途において分断されることを特徴とするガスセンサ。

【請求項11】請求項1～10のいずれか1項に記載のガスセンサにおいて、

前記第2室内の前記内側検出電極は、前記リード線が少なくとも前記内側検出電極に対して導出される壁面から所定距離間隔して配設されることを特徴とするガスセンサ。

【請求項12】請求項1～11のいずれか1項に記載のガスセンサにおいて、

前記第2室の内外に配設される内側補助電極及び外側補助電極を有し、かつ、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスに含まれる酸素を、前記内側補助電極及び外側補助電極間に印加される補助ポンプ電圧に基づいてポンピング処理する補助ポンプ手段が設けられていることを特徴とするガスセンサ。

【請求項13】請求項1～12のいずれか1項に記載のガスセンサにおいて、

前記第1室内に露呈する内側測定電極と、基準ガス導入空間に露呈する外側測定電極を有し、かつ、前記内側測定電極と外側測定電極間に生じる酸素濃淡電池起電力を前記第1室内における酸素分圧として測定する濃度測定手段と、

前記濃度測定手段にて検出される前記酸素濃淡電池起電力が所定の値になるように前記制御電圧のレベルを調整する主ポンプ制御手段とを具備し、

前記絶縁材料からなる絶縁層は、前記第1室内の前記内側測定電極及び／又は前記内側検出電極に接続されるリード線に配設されることを特徴とするガスセンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば、車両の排出ガスや大気に含まれるNO、NO₂、SO₂、CO₂、H₂O等の酸化物や、H₂、CO、炭化水素(C_nH_m)等の可燃性ガスを測定するガスセンサに関し、好ましくは、NO、NO₂を測定するガスセンサに関する。

【0002】

【従来の技術】例えば、ガソリン車やディーゼルエンジン車等の車両から排出される排出ガス中には、一酸化窒素(NO)、二酸化窒素(NO₂)等の窒素酸化物(NO_x)や、一酸化炭素(CO)、二酸化炭素(CO₂)、水(H₂O)、炭化水素(C_nH_m)、水素(H₂)、酸素(O₂)等が含まれている。この場合、NOはNO_x全体の約80%を占め、また、NOとNO₂とでNO_x全体の約95%を占めている。

【0003】このような排出ガスに含まれるHC、CO、NO_xを浄化する三元触媒は、理論空燃比(A/F=14.6)近傍で最大の浄化効率を示し、A/Fを16以上に制御した場合には、NO_xの発生量は減るが、触媒の浄化効率が低下し、結果的に、NO_xの排出量が増える傾向がある。

【0004】ところで、昨今、化石燃料の有効利用、地球温暖化防止のためにCO₂の排出量の抑制等の市場要求が増大しており、これに対応するために燃費を向上させる必要性が高まりつつある。このような要求に対して、例えば、リーン・バーン・エンジンの研究や、NO_x浄化触媒の研究等が行われており、その中でもNO_x

センサのニーズが高まっている。

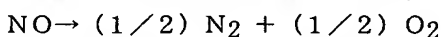
【0005】従来、このようなNO_xを検出するものとして、NO_x分析計がある。このNO_x分析計は、化学発光分析法を用いてNO_x固有の特性を測定するものであるが、装置自体がきわめて大がかりであり、高価となる不都合がある。また、NO_xを検出するための光学系部品を用いているため、頻繁なメンテナンスが必要である。更に、このNO_x分析計は、NO_xをサンプリングして測定するものであるために、検出素子自体を流体内に直接挿入することができず、従って、自動車の排出ガス等のように、状況が頻繁に変動する過渡現象の解析には不向きである。

【0006】そこで、これらの不具合を解消するものとして、酸素イオン伝導性固体電解質からなる基体を用いて排出ガス中の所望のガス成分を測定するようにしたセンサが提案されている。

【0007】図18は、国際公開WO95/30146号に開示されたガス分析装置の構成を示す。この装置は、細孔2を介してNOを含む被測定ガスが導入される第1室4と、細孔6を介して前記第1室4から被測定ガスが導入される第2室8とを備えている。前記第1室4及び前記第2室8を構成する壁面は、酸素イオンを透過させることのできるジルコニア(ZrO₂)隔壁10a、10bによって構成されている。第1室4及び第2室8の一方のZrO₂隔壁10aには、それぞれの室内の酸素分圧を検出するための一対の測定電極12a、12b、14a、14bが配設されている。また、他方のZrO₂隔壁10bには、各室内のO₂を室外に汲み出すためのポンプ電極16a、16b及び18a、18bが配設されている。

【0008】このように構成されたガス分析装置では、細孔2を介して第1室4に導入された被測定ガスGに含まれる酸素分圧が測定電極12a、12b間に生じる電位差として電圧計20により検出され、前記電位差を所定の値とすべく、ポンプ電極16a、16b間に電源22により100～200mVの電圧が印加され、これによって、第1室4内のO₂が当該装置外に汲み出される。なお、この汲み出された酸素の量は、電流計24によって測定することができる。

【0009】一方、O₂の殆どが除去された被測定ガスGは、細孔6を介して第2室8に導入される。第2室8では、測定電極14a、14b間に生じる電位差を電圧計26で検出することにより、当該室内の酸素分圧が測定される。また、第2室8に導入された被測定ガスG中に含まれるNOは、ポンプ電極18a、18b間に電源28によって印加された電圧により、



として分解され、そのとき発生するO₂が前記ポンプ電極18a、18bによって室外に汲み出される。そのとき発生する電流値を電流計30によって検出することに

より、被測定ガスG中に含まれるNOの濃度が測定される。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】ところで、前記のように構成されたガス分析装置では、測定電極12a、12b間及び14a、14b間の微小電圧を測定することで室内の酸素分圧を調整し、また、ポンプ電極18a、18b間の微小電流を測定することで被測定ガスGに含まれるNOの濃度を測定している。この場合、前記ガス分析装置における測定精度を維持するため、前記各測定電極12a、12b、14a、14bや前記ポンプ電極18a、18bに接続されるリード線の絶縁性を十分に確保し、外乱による検出信号の変動を可及的に回避する必要がある。

【0011】前記絶縁性の確保には、例えば、特公平4-26055号公報、特公平5-62297号公報に示されるように、多孔質の絶縁材料を用いてポンプセルとセンサセルとの間を絶縁するか、あるいは、電極リード線を絶縁する方法が一般的である。前記絶縁性を確保する材料としては、一般的にアルミナやスピネル等が用いられている。

【0012】しかしながら、前記のように構成されたガス分析装置のリード線の絶縁に前記多孔質の絶縁材料を用いた場合、例えば、外部に露出しているリード線のコネクタ側から多孔質絶縁層を介してO₂が測定室内に侵入し、前記絶縁層に近い電極の近傍の酸素濃度を増加させてしまう。特に、第2室8の測定電極14bは、侵入したO₂の影響を受け易く、このO₂がNO分解電流を増加させてしまう不具合が発生する。

【0013】また、第1室4において、前記第1室4内の酸素濃度を測定する測定電極12bがポンプ電極16bよりも第2室8寄りに配設されている場合、前記第1室4内の酸素濃度を検出する前記測定電極12bの近傍の酸素濃度を増加させてしまう不具合が発生する。

【0014】更に、当該ガス分析装置が停止状態にあるとき、前記多孔質絶縁層にO₂が吸着され、次の動作の際に吸着されていたO₂が測定空間に漏出し、測定電極12b、14bの近傍の酸素濃度を増加させてしまう不具合が発生する。

【0015】本発明は、前記の不都合を克服するためになされたものであって、被測定ガスの導入口以外からの酸素の侵入を回避し、これによって前記被測定ガス中の酸化物又は可燃性ガスの量を極めて高精度に測定することのできるガスセンサを提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の本発明に係るガスセンサは、酸素イオン伝導性固体電解質からなる基体を含む壁面にて区画された第1室の内外に配設される内側ポンプ電極及び外側ポンプ電極を有し、かつ、外部空間から前記第1室内に導入された被測定ガスに含

まれる酸素を、前記内側ポンプ電極及び外側ポンプ電極間に印加される制御電圧に基づいてポンピング処理する主ポンプ手段と、酸素イオン伝導性固体電解質からなる基体を含む壁面にて区画された第2室の内外に配設される内側検出電極及び外側検出電極を有し、かつ、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガス中に含まれる所定ガス成分を触媒作用及び／又は電気分解により分解させ、該分解によって発生した酸素を、前記内側検出電極及び外側検出電極間に印加される測定用ポンプ電圧に基づいてポンピング処理する測定用ポンプ手段と、前記測定用ポンプ手段によりポンピング処理される前記酸素の量に応じて生じるポンプ電流を検出する電流検出手段とを具備し、固体電解質グリーンシート上に絶縁層及び導体層を形成し、更に、複数のグリーンシートを積層一体化して焼成してなるガスセンサであって、前記主ポンプ手段により制御された第1室内の酸素濃度を前記第2室内において所定の範囲で維持すべく、少なくとも前記第2室内の前記内側検出電極に接続される前記導体層を構成するリード線の絶縁状態を、前記絶縁層を構成する緻密化された絶縁材料を用いて維持して構成し、前記電流検出手段にて検出されたポンプ電流に基づいて前記被測定ガス中の前記所定ガス成分を測定する。

【0017】これにより、まず、外部空間から第1室内に導入された被測定ガスのうち、酸素が主ポンプ手段によってポンピング処理され、該酸素は所定濃度に調整される。前記主ポンプ手段にて酸素の濃度が調整された被測定ガスは、第2室の測定用ポンプ手段に導かれる。測定用ポンプ手段は、第2室内に導入された被測定ガス中に含まれる所定ガス成分を触媒作用及び／又は電気分解により分解させ、該分解によって発生した酸素をポンピング処理する。そして、前記測定用ポンプ手段によりポンピング処理される酸素の量に応じて該測定用ポンプ手段に生じるポンプ電流が電流検出手段により検出されることで、酸素量に応じた所定ガス成分が測定される。

【0018】この場合、前記第2室内に配設された前記内側検出電極に接続されるリード線を緻密化された絶縁材料からなる絶縁層によって保持することにより、前記絶縁層を介して外部より無用な酸素が侵入することが阻止されるため、前記所定ガス成分から得られる酸素のみに基づいて所定ガス成分の量を高精度に測定することができる。

【0019】次に、請求項2記載の本発明に係るガスセンサは、酸素イオン伝導性固体電解質からなる基体を含む壁面にて区画された第1室の内外に配設される内側ポンプ電極及び外側ポンプ電極を有し、かつ、外部空間から前記第1室内に導入された被測定ガスに含まれる酸素を、前記内側ポンプ電極及び外側ポンプ電極間に印加される制御電圧に基づいてポンピング処理する主ポンプ手段と、酸素イオン伝導性固体電解質からなる基体を含む壁面にて区画された第2室の内外に配設される内側検出

電極及び外側検出電極を有し、かつ、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガス中に含まれる所定ガス成分を触媒作用及び／又は電気分解により分解させ、該分解によって発生した酸素の量と前記外側検出電極側のガスに含まれる酸素の量との差に応じた起電力を発生する濃度検出手段と、前記濃度検出手段により発生する前記起電力を検出する電圧検出手段とを具備し、固体電解質グリーンシート上に絶縁層及び導体層を形成し、更に、複数のグリーンシートを積層一体化して焼成してなるガスセンサであって、前記主ポンプ手段により制御された前記第1室内の酸素濃度を前記第2室内において所定の範囲で維持すべく、少なくとも前記第2室内の前記内側検出電極に接続される前記導体層を構成するリード線の絶縁状態を、前記絶縁層を構成する緻密化された絶縁材料を用いて維持して構成し、前記電圧検出手段にて検出された前記起電力に基づいて被測定ガス中の前記所定ガス成分を測定する。

【0020】これにより、まず、外部空間から第1室内に導入された被測定ガスのうち、酸素が主ポンプ手段によってポンピング処理され、第1室内の酸素は所定濃度に調整される。前記主ポンプ手段にて酸素の濃度が調整された被測定ガスは、第2室の濃度検出手段に導かれ、該濃度検出手段において、酸化物分解触媒の作用によって分解された所定ガス成分から生成された酸素の量と外側検出電極側のガスに含まれる酸素の量との差に応じた酸素濃度電池起電力が内側検出電極及び外側検出電極間に発生し、該起電力が電圧検出手段により検出されることで、酸素量に応じた所定ガス成分が測定される。

【0021】この請求項2記載のガスセンサにおいても、前記第2室内に配設された前記内側検出電極に接続されるリード線を緻密化された絶縁材料からなる絶縁層によって保持するようにしているため、外部から前記絶縁層を介しての無用な酸素の侵入が阻止され、前記所定ガス成分から得られる酸素のみに基づいて所定ガス成分の量を高精度に測定することができる。

【0022】前記ガスセンサにおいては、被測定ガス中の酸化物、例えば窒素酸化物を高精度に測定することができる（請求項3及び4記載の発明）。また、前記第1室内の雰囲気を可燃ガスが燃焼しない所定の酸素量に設定することにより、可燃ガス、例えば水素、一酸化炭素、炭化水素等のガス成分も高精度に測定することができる（請求項5及び6記載の発明）。

【0023】前記絶縁材料としては、気孔率が10%以下の材料からなることが望ましい（請求項7記載の発明）。

【0024】そして、前記絶縁材料からなる絶縁層は、リード線が少なくとも第2室の壁面と当該ガスセンサの外部に導出される部分との間に配設される。この場合、前記絶縁層を前記リード線が少なくとも前記第2室内の前記内側検出電極に対して導出される壁面から所定距離

手前の部分まで配設するようにしてもよく（請求項8記載の発明）、あるいは前記絶縁層を前記リード線が当該ガスセンサの外部に対して導出される部分から所定距離手前の部分まで配設するようにしてもよい（請求項9記載の発明）。また、前記絶縁層を前記リード線の中途において分断するようにしてもよい（請求項10記載の発明）。これにより、外部からの酸素の侵入を一層良好に阻止することができ、第2室における測定用ポンプ手段あるいは濃度検出手段を通じて高精度に所定ガス成分を測定することができる。

【0025】また、前記第2室内の前記内側検出電極を、前記リード線が少なくとも前記内側検出電極に対して導出される壁面から所定距離離間して配設するようにしてもよい（請求項11記載の発明）。

【0026】また、前記構成において、前記第2室は、内側検出電極に多孔質材料からなる拡散律速部を被覆させることによって構成することもできる。この場合、拡散律速部と内側検出電極との界面にて第2室が構成される。

【0027】また、前記構成において、前記第1室に連設される前記第2室は、前記第1室に対して直列又は並列な状態で複数配設することができる。そして、各第2室において、電極間に印加されるポンプ電圧を測定対象とする酸化物に応じて個々に設定することにより、種類の異なる複数の酸化物の測定を1つのセンサで行うことができる。

【0028】なお、本発明では、特に、NO、NO₂等の窒素酸化物を高精度に測定することができる。

【0029】また、前記構成において、前記第2室内の外に配設される内側補助電極及び外側補助電極を有し、かつ、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスに含まれる酸素を、前記内側補助電極及び外側補助電極間に印加される補助ポンプ電圧に基づいてポンピング処理する補助ポンプ手段を設けるようにしてもよい（請求項12記載の発明）。

【0030】これにより、まず、外部空間から第1室に導かれた被測定ガスは、そのうちの酸素の濃度が主ポンプ手段によって所定濃度に粗調整された後、次の第2室内に導かれ、該第2室において、前記補助ポンプ手段によって、更に、酸素濃度が微調整される。

【0031】一般に、外部空間における被測定ガス中の酸素の濃度が大きく（例えば0から20%）変化すると、主ポンプ手段に導かれる被測定ガスの酸素の濃度分布が大きく変化し、測定用ポンプ手段あるいは濃度検出手段に導かれる所定ガス成分量も変化する。

【0032】このとき、主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスにおける酸素濃度は、補助ポンプ手段でのポンピング処理にて微調整されることになるが、主ポンプ手段でのポンピング処理によって、前記補助ポンプ手段に導かれる被測定ガス中の酸素の濃度変化

は、外部空間からの被測定ガス（主ポンプ手段に導かれる被測定ガス）における酸素の濃度変化よりも大幅に縮小されるため、測定用ポンプ手段における内側検出電極近傍あるいは濃度検出手段における内側検出電極近傍での所定ガス成分の濃度を精度よく一定に制御することができる。

【0033】従って、測定用ポンプ手段あるいは濃度検出手段に導かれる所定ガス成分の濃度は、前記被測定ガス（主ポンプ手段に導かれる被測定ガス）における酸素の濃度変化の影響を受け難くなり、その結果、電流検出手段にて検出されるポンプ電流値あるいは電圧検出手段にて検出される起電力は、前記被測定ガスにおける酸素の濃度変化に影響されず、被測定ガス中に存在する目的成分量に正確に対応した値となる。

【0034】また、前記構成において、前記第1室内に露呈する内側測定電極と、基準ガス導入空間に露呈する外側測定電極を有し、かつ、前記内側測定電極と外側測定電極間に生じる酸素濃淡電池起電力を前記第1室内における酸素分圧として測定する濃度測定手段と、前記濃度測定手段にて検出される前記酸素濃淡電池起電力が所定の値になるように前記制御電圧のレベルを調整する主ポンプ制御手段とを具備し、前記絶縁材料からなる絶縁層を、前記第1室内の前記内側測定電極及び／又は前記内側検出電極に接続されるリード線に配設するようにしてもよい（請求項13記載の発明）。

【0035】これにより、前記濃度測定手段において、前記第1室内の雰囲気に含まれる酸素の量と前記外側測定電極側のガスに含まれる酸素の量との差に応じた起電力が発生する。そして、主ポンプ制御手段を通じ、前記起電力に基づいて、前記主ポンプ手段における内側ポンプ電極及び外側ポンプ電極間に印加される制御電圧のレベルが調整される。

【0036】主ポンプ手段は、外部空間から導入された被測定ガスのうち、酸素を制御電圧のレベルに応じた量ほどポンピング処理する。前記レベル調整された制御電圧の主ポンプ手段への供給によって、前記被測定ガスにおける酸素の濃度は、所定レベルにフィードバック制御されることとなる。

【0037】この場合、前記第2室内に配設された内側検出電極及び／又は第1室内に配設された内側測定電極に接続されるリード線が緻密化された絶縁材料からなる絶縁層によって保持されるかたちになるため、外部から無用な酸素が第1室及び第2室に前記絶縁層を介して侵入することが阻止される。これにより、濃度測定手段においては、第1室内の被測定ガスに含まれる酸素のみに基づく起電力が発生することとなるため、主ポンプ手段を通じて高精度に第1室内の酸素濃度が調整され、測定用ポンプ手段あるいは濃度検出手段においては、前記所定ガス成分から得られる酸素のみに基づいて所定ガス成分の量を高精度に測定することができる。

【0038】また、本発明に係るガスセンサでは、第2室に汲み込まれて可燃性ガスと結合する酸素の量に応じたポンプ電流から、被測定ガスに含まれる可燃性ガスの量を高精度に測定することができる。

【0039】なお、本発明では、特に、 H_2 、 CO 、炭化水素等の可燃性ガスを高精度に測定することができる。

【0040】前記第1室及び第2室を構成する各基体の温度は、所望の酸素イオン伝導特性を付与すべく、加熱手段によって所定温度に加熱すると好適である。この場合、前記第2室内に配設される内側検出電極（及び／又は内側補助電極）を、前記加熱手段側の基体上に配設すると好適である。

【0041】外部空間と第1室との間に被測定ガスに対して所定の拡散抵抗を付与する手段（便宜的に第1の拡散律速部と記す）を配置し、第1室と第2室との間に被測定ガスに対して所定の拡散抵抗を付与する手段（便宜的に第2の拡散律速部と記す）を配置する場合においては、前記第2拡散律速部の拡散抵抗を、第1拡散律速部の拡散抵抗よりも大きく設定することが望ましい。

【0042】前記第2室に配設される分解触媒として、Rhサーメットを用いると好適である。また、分解触媒を内側検出電極とし、あるいは、内側検出電極とは別に触媒層として設けてもよい。

【0043】そして、本発明に係るガスセンサにおいて、外側検出電極を基準ガスが導入される空間に露呈する位置に配設することで、所定ガス成分が分解されることによって生成された酸素と基準ガスに含まれる酸素との比較を行うことができ、より正確な所定ガス成分の測定を行うことができる。

【0044】特に、前記外側検出電極を、前記外側補助電極及び／又は外側測定電極と共通に構成することが好ましい。この場合、測定用ポンプ手段あるいは濃度検出手段における外側検出電極と補助ポンプ手段における外側補助電極と濃度測定手段における外側測定電極の共通電極が、基準ガスの導入空間に露呈することになり、測定用ポンプ手段及び濃度検出手段並びに濃度測定手段の各検出処理における基準電極として定義することができる。これに準じて、測定用ポンプ手段及び濃度検出手段における内側検出電極を検出電極、補助ポンプ手段における内側補助電極を補助電極、濃度測定手段における内側測定電極を測定電極と定義することができる。

【0045】また、本発明では、前記第2室に汲み込まれて可燃ガスと結合する酸素量に応じたポンプ電流から、被測定ガスに含まれる可燃ガスの量を高精度に測定することができる。この場合、前記主ポンプ手段で設定される制御電圧を、酸素濃淡電池起電力が、例えば、930mVになるように設定することで、可燃ガスが燃焼することのない被測定ガスを第2室内に供給することができる。

【0046】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係るガスセンサを例えば車両の排気ガスや大気中に含まれるNO、NO₂、SO₂、CO₂、H₂O等の酸化物や、H₂、CO、C_nH_m等の可燃ガスを測定するガスセンサに適用したいいくつかの実施の形態例を図1～図17を参照しながら説明する。

【0047】まず、図1及び図2に示すように、第1の実施の形態に係るガスセンサ50Aは、全体として、長尺な板状体形状に構成されており、ZrO₂等の酸素イオン伝導性固体電解質を用いたセラミックスよりなる例えば6枚の固体電解質層52a～52fが積層されて構成され、下から1層目及び2層目が第1及び第2の基板層52a及び52bとされ、下から3層目及び5層目が第1及び第2のスペーサ層52c及び52eとされ、下から4層目及び6層目が第1及び第2の固体電解質層52d及び52fとされている。

【0048】具体的には、第2の基板層52b上に第1のスペーサ層52cが積層され、更に、この第1のスペーサ層52c上に第1の固体電解質層52d、第2のスペーサ層52e及び第2の固体電解質層52fが順次積層されている。

【0049】第2の基板層52bと第1の固体電解質層52dとの間には、酸化物測定のための基準ガス、例えば大気を導入される空間（基準ガス導入空間）54が、第1の固体電解質層52dの下面、第2の基板層52bの上面及び第1のスペーサ層52cの側面によって区画、形成されている。

【0050】また、第1及び第2の固体電解質層52d及び52f間に第2のスペーサ層52eが挟設されると共に、第1及び第2の拡散律速部56及び58が挟設されている。

【0051】そして、第2の固体電解質層52fの下面、第1及び第2の拡散律速部56及び58の側面並びに第1の固体電解質層52dの上面によって、被測定ガス中の酸素分圧を調整するための第1室60が区画、形成され、第2の固体電解質層52fの下面、第2の拡散律速部58の側面、第2のスペーサ層52eの側面並びに第1の固体電解質層52dの上面によって、被測定ガス中の酸素分圧を微調整し、更に被測定ガス中の酸化物、例えば窒素酸化物（NO_x）を測定するための第2室62が区画、形成される。

【0052】外部空間と前記第1室60は、第1の拡散律速部56を介して連通され、第1室60と第2室62は、第2の拡散律速部58を介して連通されている。

【0053】ここで、前記第1及び第2の拡散律速部56及び58は、第1室60及び第2室62にそれぞれ導入される被測定ガスに対して所定の拡散抵抗を付与するものであり、例えば、被測定ガスを導入することができる多孔質材料又は所定の断面積を有した小孔からなる通

路として形成することができる。

【0054】特に、第2の拡散律速部58内には、ZrO₂等からなる多孔質体が充填、配置されて、前記第2の拡散律速部58の拡散抵抗が前記第1の拡散律速部56における拡散抵抗よりも大きくされている。

【0055】また、この第1の実施の形態に係るガスセンサ50Aにおいては、前記第2室62の内壁面に形成された多孔質サーメット電極からなる内側ポンプ電極64が形成され、前記第2の固体電解質層52fの上面のうち、前記内側ポンプ電極64に対応する部分に外側ポンプ電極66が形成されており、これら内側ポンプ電極64、外側ポンプ電極66並びにこれら両電極64及び66間に挟まれた第2の固体電解質層52fにて電気化学的なポンプセル、即ち、主ポンプセル68が構成されている。

【0056】そして、前記主ポンプセル68における内側ポンプ電極64と外側ポンプ電極66間に、外部の可変電源70を通じて所望の制御電圧（ポンプ電圧）V_{p1}を印加して、外側ポンプ電極66と内側ポンプ電極64間に正方向あるいは負方向にポンプ電流I_{p1}を流すことにより、前記第1室60内における雰囲気中の酸素を外部空間に汲み出し、あるいは外部空間の酸素を第1室60内に汲み入れることができるようになっている。

【0057】また、前記第1の固体電解質層52dの上面のうち、前記第1室60を形づくる上面であって、かつ第2の拡散律速部58に近接する部分に、平面ほぼ矩形状の多孔質サーメット電極からなる測定電極72が形成され、前記第1の固体電解質層52dの下面のうち、基準ガス導入空間54に露呈する部分に基準電極74が形成されており、これら測定電極72、基準電極74及び第1の固体電解質層52dによって、電気化学的なセンサセル、即ち、制御用酸素分圧検出セル76が構成されている。

【0058】この制御用酸素分圧検出セル76は、第1室60内の雰囲気と基準ガス導入空間54内の基準ガス（大気）との間の酸素濃度差に基づいて、測定電極72と基準電極74との間に発生する起電力を電圧計78にて測定することにより、前記第1室60内の雰囲気中の酸素分圧が検出できるようになっている。

【0059】即ち、基準電極74及び測定電極72間に生じる電圧V₁は、基準ガス導入空間54に導入される基準ガスの酸素分圧と、第1室60内の被測定ガスの酸素分圧との差に基づいて生じる酸素濃度電池起電力であり、ネルンストの式として知られる

$$V_1 = RT / 4F \cdot \ln (P_1(O_2) / P_0(O_2))$$

R：気体定数

T：絶対温度

F：ファラデー数

P₁(O₂)：第1室60内の酸素分圧

P O (O₂) : 基準ガスの酸素分圧

の関係を有している。そこで、前記ネルンストの式に基づく電圧V₁を電圧計78によって測定することで、第1室60内の酸素分圧を検出することができる。

【0060】前記検出された酸素分圧値は可変電源70のポンプ電圧をフィードバック制御系80を通じて制御するために使用され、具体的には、第1室60内の雰囲気酸素分圧が、次の第2室62において酸素分圧の制御を行い得るのに十分な低い所定の値となるように、主ポンプセル68のポンプ動作が制御される。

【0061】なお、前記内側ポンプ電極64及び外側ポンプ電極66は、第1室60内に導入された被測定ガス中のNO_x、例えば、NOに対する触媒活性が低い不活性材料により構成される。具体的には、前記内側ポンプ電極64及び外側ポンプ電極66は、多孔質サーメット電極にて構成することができ、この場合、Pt等の金属とZrO₂等のセラミックスとから構成されることになるが、特に、被測定ガスに接触する第1室60内に配置される内側ポンプ電極64及び測定電極72は、測定ガス中のNO成分に対する還元能力を弱めた、あるいは還元能力のない材料を用いる必要があり、例えばLa₃CuO₄等のペロブスカイト構造を有する化合物、あるいはAu等の触媒活性の低い金属とセラミックスのサーメット、あるいはAu等の触媒活性の低い金属とPt族金属とセラミックスのサーメットで構成されることが好ましい。更に、電極材料にAuとPt族金属の合金を用いる場合は、Au添加量を金属成分全体の0.03～35vol%にすることが好ましい。

【0062】また、前記第1の実施の形態に係るガスセンサ50Aにおいては、前記第1の固体電解質層52dの上面のうち、前記第2室62を形づくる上面であって、かつ第2の拡散律速部58から離間した部分に、平面ほぼ矩形状の多孔質サーメット電極からなる検出電極82が形成され、該検出電極82、前記基準電極74及び第1の固体電解質層52dによって、電気化学的なポンプセル、即ち、測定用ポンプセル84が構成される。

【0063】前記検出電極82は、窒素酸化物分解触媒、例えばRhサーメット、あるいは触媒活性の低い材料、あるいは触媒活性の低い材料の近傍に窒素酸化物分解触媒を配置する等の構成を適宜選択できる。本実施の形態においては、検出電極82は、目的ガス成分たるNO_xを還元し得る金属であるRhとセラミックスとしてのジルコニアからなる多孔質サーメットにて構成されている。

【0064】これによって、第2室62内に導入された被測定ガス中に存在するNO_xは、前記検出電極82の触媒作用にて分解されることになる。そして、検出電極82と基準電極74間には、前記検出電極82によって分解されたNO_xから生成されたO₂を基準ガス導入空間54側に十分に汲み出すことができるレベルの一定電

圧V_{p2}が直流電源86を通じて印加される。この直流電源86は、測定用ポンプセル84で分解時に生成した酸素のポンピングに対して限界電流を与える大きさの電圧を印加できるようになっている。

【0065】これにより、前記測定用ポンプセル84には、該測定用ポンプセル84のポンプ動作によって汲み出された酸素の量に応じたポンプ電流I_{p2}が流れ、このポンプ電流I_{p2}は、電流計88によって検出される。

【0066】なお、前記検出電極82及び基準電極74間に、NO_xを分解するのに十分なポンプ電圧を印加するか、あるいは、第2室62内にNO_xを分解する酸化物分解触媒を配設し、ポンプ電圧及び/又は酸化物分解触媒の作用下に生成されたO₂を、所定のポンプ電圧により第2室62から汲み出すようにしてもよい。

【0067】また、この第1の実施の形態に係るガスセンサ50Aにおいては、図2に示すように、第1及び第2の基板層52a及び52bにて上下から挟まれた形態において、外部からの給電によって発熱するヒータ90が埋設されている。このヒータ90は、酸素イオンの伝導性を高めるために設けられるもので、該ヒータ90の上下面には、第1及び第2の基板層52a及び52bとの電気的絶縁を得るために、アルミナ等のセラミック層92が形成されている。

【0068】前記ヒータ90は、第1室60から第2室62の全体にわたって配設されており、これによって、第1室60及び第2室62がそれぞれ所定の温度に加熱され、併せて主ポンプセル68、制御用酸素分圧検出セル76及び測定用ポンプセル84も所定の温度に加熱、保持されるようになっている。

【0069】この第1の実施の形態に係るガスセンサ50Aの第1の拡散律速部56とは反対側の端部表面には、図1に示すように、コネクタ電極100a～100dが配設される。これらのコネクタ電極100a～100dには、測定電極72、外側ポンプ電極66、内側ポンプ電極64及び検出電極82がリード線102a～102dを介してそれぞれ接続される。

【0070】外側ポンプ電極66とコネクタ電極100bとを接続するリード線102bは、第2の固体電解質層52f上に配設される。また、リード線102aとコネクタ電極100a、リード線102cとコネクタ電極100c及びリード線102dとコネクタ電極100dは、それぞれスルーホール106a、106c及び106dを介して電気的に接続される。前記各リード線102a～102dの絶縁層は、測定電極72、外側ポンプ電極66、内側ポンプ電極64及び検出電極82と同一の基板表面上に当該リード線102a～102dを上下に挟むようにして形成される。

【0071】図1及び図3に示すように、測定電極72のリード線102aを挟む緻密化絶縁層104aは、測

定電極72側が第1室60を構成する壁面から所定距離だけ離間しており、検出電極82のリード線102dを挟む緻密化絶縁層104dは、検出電極82側が第2室62を構成する壁面から所定距離だけ離間している。また、図1に示すように、第1室60内の内側ポンプ電極64のリード線102cを挟む緻密化絶縁層104cは、内側ポンプ電極64側が第1室60を構成する壁面から所定距離だけ離間している。

【0072】前記緻密化絶縁層104a、104c及び104dは、例えば、アルミナやスピネル等の絶縁材料の中から気孔率の小さい材料、好ましくは、気孔率が10%以下の材料を選択して用いることができる。

【0073】前記第1の実施の形態に係るガスセンサ50Aは、基本的には以上のように構成されるものであり、次にその作用効果について説明する。

【0074】酸化物の測定に先立ち、当該ガスセンサ50Aを第1室60内に被測定ガスが導入できる状態に設定する。次いで、ヒータ90に通電し、第1及び第2の固体電解質層52d及び52fを所望の状態に活性化する。

【0075】次に、前記のように設定したガスセンサ50Aに対して被測定ガスを導入することにより、前記被測定ガス中に含まれる酸化物の測定を開始する。

【0076】第1の拡散律速部56を介して所定の拡散抵抗のもとに第1室60内に導入された被測定ガスは、可変電源70によって内側ポンプ電極64及び外側ポンプ電極66間に印加された所定のポンプ電圧 V_{p1} によって、その中に含まれる酸素分圧が所定値に制御される。即ち、第1室60内の酸素分圧は、電圧計78によって検出される測定電極72及び基準電極74間の電圧 V_1 に基づいて測定することができる。この電圧 V_1 は、前述したネルンストの式で規定される酸素濃度電池起電力であり、この電圧 V_1 が、例えば、350mV以下となるように可変電源70の電圧を制御することで、第1室60内の酸素分圧が所定値に制御される。

【0077】第1室60内で所定の酸素分圧に制御された被測定ガスは、第1の拡散律速部56よりも拡散抵抗が大きく設定された第2の拡散律速部58を介して第2室62に導入される。

【0078】第2室62では、基準電極74と検出電極82との間に当該第2室62内の O_2 を十分に汲み出すことのできる所定のポンプ電圧 V_{p2} が直流電源86によって印加されており、このポンプ電圧 V_{p2} あるいは第2室62に配設した酸化物分解触媒によって被測定ガスに含まれる酸化物が分解され、それによって発生した O_2 が第1の固体電解質層52dを介して基準ガス導入空間54側に汲み出される。このとき、酸素イオンの移動によって生じた電流値 I_{p2} は、電流計88によって測定され、この電流値 I_{p2} から被測定ガス中に含まれる所定の酸化物、例えば、 NO 、 NO_2 等の NO_x の濃

度が測定されることになる。

【0079】上記のように、第1の実施の形態に係るガスセンサ50Aでは、第1室60内の酸素分圧を測定する測定電極72と、内側ポンプ電極64と、第2室62内の酸化物の量を測定する検出電極82とに接続される各リード線102a、102c及び102dを、緻密化絶縁層104a、104c及び104dによって挟設することで、その絶縁状態を好適に維持するとともに、外部からの酸素の侵入を良好に阻止するように構成しているため、前記酸化物の量を高精度に測定することができる。

【0080】ここで、一つの実験例（便宜的に第1の実験例と記す）を示す。この第1の実験例は、前記第1の実施の形態に係るガスセンサ50Aと同じ構成を有する第1実施例と、従来の多孔質からなる絶縁層を用いた比較例を用意して行った。

【0081】そして、前記第1の実験例は、前記第1実施例と比較例において、被測定ガスに含まれる NO の濃度と、測定用ポンプセル84の検出電極82及び基準電極74間に接続された電流計88により測定された電流値 I_{p2} との関係をみたものである。この第1の実験例の実験結果を図4に示す。

【0082】この図4において、実線で示す特性（●で表す）が第1実施例の実験結果を示し、破線で示す特性（▲で表す）が比較例の実験結果を示す。この図4の実験結果から、第1実施例においては、比較例と比して、 NO の濃度が0のときのオフセットが殆ど0に近い測定結果が得られている。

【0083】即ち、緻密化絶縁層104a、104cを気孔率の小さい緻密な材料とすることにより、測定電極72及び内側ポンプ電極64の部分から外部の酸素が侵入することを防止して、前記第1室60内の酸素濃度を所定の濃度に高精度に制御することができる。

【0084】また、酸素濃度が高精度に調整された被測定ガスが第2室62に導入された際、前記第2室62では、同様にして、緻密化絶縁層104dにより検出電極82の部分からの外部の酸素の侵入が阻止されているため、前記被測定ガスに含まれる酸化物のみから得られる O_2 に従って、前記酸化物の濃度を高精度に測定することができる。

【0085】更に、前記緻密化絶縁層104a、104c及び104dは、第1室60、第2室62の壁面から所定距離だけ離間した部分までとなっており、緻密化絶縁層104a、104c及び104dの測定電極72、内側ポンプ電極64及び検出電極82側の端部と前記壁面との間に、気孔率の極めて小さい第1の固体電解質層52d又は第2のスペーサ層52eが介在しているため、たとえ、前記緻密化絶縁層104a、104c及び104dを介して外部の O_2 が侵入するようなことがあっても、第1室60及び第2室62内への O_2 の侵入は

好適に阻止される。この結果、酸化物の量を極めて高精度に測定することができる。

【0086】前記緻密化絶縁層104a、104c及び104dを構成する絶縁材料の気孔率は、10%以下であることが好ましい。なお、この気孔率は、例えば、鏡面研磨面のSEM像（電子顕微鏡断面像）から求めることができる。即ち、物質に対するO₂の侵入し易さを1/Rとすると、

$$1/R = \rho \cdot S / L$$

ρ : 気孔率 (—)

S : 絶縁層の断面積 (mm²)

L : 絶縁層の長さ (mm)

の関係で表され、図5に示すように、 $1/R \leq 2.0 \times 10^{-4}$ となる範囲で、第1室60の酸素分圧と第2室62の酸素分圧との差が±30%以内となる良好な関係となることを見出された。

【0087】そこで、気孔率 ρ をS/Lのファクター、基板と絶縁層の焼成の際の収縮率、当該ガスセンサ50Aの形状等を考慮して適宜選択することにより、10%以下とすると好適であることを見出された。

【0088】次に、緻密化絶縁層112a、112c及び112dのいくつかの変形例について図6～図10を参照しながら説明する。

【0089】まず、第1の変形例は、図6に示すように、緻密化絶縁層112a、112c及び112dの形成をリード線102a、102c及び102dの各両端部から所定距離だけ離間して終了させた例を示す。この場合、リード線102a、102c及び102dの各両端部からの外部酸素の侵入を一層好適に阻止することができる。

【0090】第2の変形例は、図7に示すように、緻密化絶縁層を中途において分断して緻密化絶縁層(114a、116a)、(114c、116c)及び(114d、116d)とした例を示す。この場合も、外部からの酸素の侵入を一層良好に阻止することができ、第2室62における測定用ポンプセル84を通じて高精度に酸化物を測定することができる。

【0091】第3の変形例は、図8に示すように、第1室60及び第2室62の壁面を除く第1の固体電解質層52dと第2のスペーサ層52eとの間、並びに第2のスペーサ層52eと第2の固体電解質層52fとの間の全面に緻密化絶縁層120を設け、この緻密化絶縁層120によって第1室60及び第2室62の壁面からスルーホール106a、106c及び106dに至る部分までのリード線102a、102c及び102dの全ての部分を被覆するようにした例を示す。

【0092】この場合、図4の測定結果(◆で表す)に示すように、NOの濃度が0のときのオフセットも、従来の構成に比較して0にかなり近い測定結果が得られている。

【0093】第4の変形例は、図9に示すように、第1の固体電解質層52dと第2のスペーサ層52eとの間のリード線102a、102c及び102dの全ての部分に緻密化絶縁層122a、122c及び122dを設け、かつ、検出電極82を前記壁面から所定距離だけ離間させて設けた例を示す。この場合、検出電極82に対する外部からの酸素の影響を可及的に低下させることができ、図4の測定結果(◆)を更に改善することが可能となる。

【0094】第5の変形例は、図10に示すように、第1の固体電解質層52dと第2のスペーサ層52e間に配線されるリード線102のうち、ヒータ90の発熱によって酸素イオン伝導性固体電解質の温度が高くなっている部分に対応した位置に緻密化絶縁層124a、124c及び124dを設けた例を示す。

【0095】具体的には、一端が第1室60及び第2室62に露出し、他端が対応するスルーホール106a、106c及び106dから所定距離離れたところで終了した前記緻密化絶縁層124a、124c及び124dを有している。

【0096】この場合、各リード線102a、102c及び102dにおけるスルーホール106a、106c及び106dから前記所定距離の部分(緻密化絶縁層124a、124c及び124dが形成されていない部分)を、基体と同じ固体電解質で挟むことで、外部からのO₂の侵入をより良好に阻止することができる。

【0097】その結果、第2室62における測定用ポンプセル84を通じて高精度に酸化物を測定することができる。

【0098】上述の第1の実施の形態に係るガスセンサ50A(各種変形例を含む)では、第2室62を第1及び第2の固体電解質層52d及び52fの各壁面及び第2のスペーサ層52eの壁面にて区画することにより構成するようにしたが、その他、例えば図11に示すように、検出電極82そのものを第2の拡散律速部58で被覆することにより構成することもできる。この場合、検出電極82と第2の拡散律速部58との界面で第2室62が構成されることになる。

【0099】また、前記第1の実施の形態に係るガスセンサ50Aは、被測定ガスに含まれる可燃性ガス、例えば、H₂、CO、炭化水素等の量を高精度に測定するセンサに適用することもできる。この場合、前記第1の実施の形態において、第1室60の内側ポンプ電極64及び外側ポンプ電極66間に、電圧計78で測定される酸素濃淡電池起電力V1が、例えば930mVとなるようにポンプ電圧Vp1をフィードバック制御系80を通じて制御する。これにより、第1室60内の酸素濃度が前記可燃性ガスを燃焼しない濃度に調整される。

【0100】前記主ポンプセル68にて酸素濃度が所定濃度に調整された被測定ガスは、第2の拡散律速部58

を介して第2室62に導入される。第2室62では、酸素分圧が酸素濃淡電池起電力で換算したとき、例えば450mVとなるように直流電源86の電圧が制御される。なお、第2室62内には酸化物分解触媒を配置しないものとする。

【0101】この状態で、前記第2室62に導入された被測定ガス中の可燃性ガスは、検出電極82に印加されたポンプ電圧 V_p2 によって外部から汲み込まれた O_2 と結合する。このとき、電流計88に流れるポンプ電流 I_p2 を検出することで、前記可燃性ガスの量を測定することができる。

【0102】ここで、1つの実験例（便宜的に第2の実験例と記す）を示す。この第2の実験例は、前記第1実施例と比較例において、被測定ガスに含まれる可燃性ガスである C_3H_8 の濃度と、測定用ポンプセル84における検出電極82と基準電極74間に流れるポンプ電流値 I_p2 との関係をみたものである。この第2の実験例の実験結果を図12に示す。

【0103】この図12において、実線で示す特性が第1実施例の実験結果を示し、破線で示す特性が比較例の実験結果を示す。この図12の実験結果から、第1実施例においては、比較例と比して、外部からの無用な O_2 の侵入が好適に阻止されているため、 C_3H_8 の濃度が0のときのオフセットが殆ど0となっており、従って、任意の濃度から C_3H_8 の濃度を極めて高精度に測定することができる。

【0104】次に、図13を参照しながら第2の実施の形態に係るガスセンサ50Bについて説明する。なお、図2と対応するものについては同符号を付してその重複説明を省略する。

【0105】この第2の実施の形態に係るガスセンサ50Bは、図13に示すように、前記第1の実施の形態に係るガスセンサ50A（図2参照）とほぼ同じ構成を有するが、測定用ポンプセル84に代えて、測定用酸素分圧検出セル130が設けられている点で異なる。

【0106】この測定用酸素分圧検出セル130は、第1の固体電解質層52dの上面のうち、前記第2室62を形づくる上面に形成された検出電極132と、前記第1の固体電解質層52dの下面に形成された前記基準電極74と、前記第1の固体電解質層52dによって構成されている。

【0107】この場合、測定用酸素分圧検出セル130における検出電極132と基準電極74との間に、検出電極132の周りの雰囲気と基準電極74の周りの雰囲気との間の酸素濃度差に応じた起電力（酸素濃淡電池起電力） $V2$ が発生することとなる。

【0108】従って、前記検出電極132及び基準電極74間に発生する起電力（電圧） $V2$ を電圧計134にて測定することにより、検出電極132の周りの雰囲気中の酸素分圧、換言すれば、被測定ガス成分（ NO_x ）の

還元又は分解によって発生する酸素によって規定される酸素分圧が電圧値 $V2$ として検出される。

【0109】そして、この起電力 $V2$ の変化の度合いが、 NO_x 濃度を表すことになる。つまり、前記検出電極132と基準電極74と第1の固体電解質層52dとから構成される測定用酸素分圧検出セル130から出力される起電力 $V2$ が、被測定ガス中の NO_x 濃度を表すことになる。

【0110】この第2の実施の形態に係るガスセンサ50Bにおいても、第1室60内の酸素分圧を測定する測定電極72と、内側ポンプ電極64と、第2室62内の酸化物の量を測定する検出電極132とに接続される各リード線102a、102c及び102dを、緻密化絶縁層104a、104c及び104dによって挟設することで、その絶縁状態を好適に維持するとともに、外部からの酸素の侵入を良好に阻止するように構成しているため、前記酸化物の量を高精度に測定することができる。

【0111】ここで、1つの実験例（便宜的に第3の実験例と記す）を示す。この第3の実験例は、前記第2の実施の形態に係るガスセンサ50Bと同じ構成を有する第2実施例と、従来の多孔質からなる絶縁層を用いた比較例を用意して行った。

【0112】第3の実験例は、前記第2実施例と比較例において、制御用酸素分圧検出セル76の測定電極72及び基準電極74間に発生する酸素濃淡電池起電力 $V1$ と、そのときの第2室62内における測定用酸素分圧検出セル130の検出電極132及び基準電極74間に発生する酸素濃淡電池起電力 $V2$ との関係をみたものである。この第3の実験例の実験結果を図14に示す。

【0113】この図14において、●で示す特性が第3実施例の実験結果を示し、▲で示す特性が比較例の実験結果を示す。この図14の実験結果から、第3実施例の特性は、比較例の特性と比較して、 $V1=V2$ となる理想的な特性（実線で示す）に対して $-20\% \sim +20\%$ の範囲に収束しており、高精度に酸化物を測定できることがわかる。

【0114】また、物質に対する O_2 の侵入し易さを $1/R$ としたとき、図5に示すように、 $1/R \leq 2.0 \times 10^{-4} \text{ atm}$ となる範囲で、第1室60の酸素濃淡電池起電力 $V1$ と第2室62の酸素濃淡電池起電力 $V2$ との差が $\pm 30\%$ 以内となる良好な関係となることが見出された。従って、この第2の実施の形態に係るガスセンサ50Bにおいても、気孔率 p を S/L のファクター、基板と絶縁層の焼成の際の収縮率、当該ガスセンサ50Bの形状等を考慮して適宜選択することにより、 10% 以下とすると好適であることが見出された。

【0115】なお、この第2の実施の形態に係るガスセンサ50Bにおいても、緻密化絶縁層104a、104c及び104dの他の実施形態例（変形例）として、図

6～図10に示す第1～第5の変形例を採用することができる。

【0116】特に、図8で示す第3の変形例においては、図14の測定結果（◇で表す）に示すように、 $V1 = V2$ となる理想的な特性に対して $-30\% \sim +20\%$ の範囲に収束する結果が得られた。

【0117】次に、図15を参照しながら第3の実施の形態に係るガスセンサ50Cについて説明する。なお、図2と対応するものについては同符号を付してその重複説明を省略する。

【0118】この第3の実施の形態に係るガスセンサ50Cは、図15に示すように、前記第1の実施の形態に係るガスセンサ50A（図2参照）とほぼ同じ構成を有するが、検出電極82を被覆するように、第3の拡散律速部140を構成する多孔質 Al_2O_3 層あるいは多孔質 ZrO_3 層が形成されている点と、補助ポンプセル142が設けられている点で異なる。

【0119】この補助ポンプセル142は、前記第2の固体電解質層52fの下面のうち、前記第2室62を形づくる下面全面に形成された平面ほぼ矩形状の多孔質サーメット電極からなる補助ポンプ電極144と、前記基準電極74と、第2の固体電解質層52f、第2のスペーサ層52e及び第1の固体電解質層52dにて構成されている。

【0120】前記補助ポンプ電極144は、前記主ポンプセル68における内側ポンプ電極64と同様に、被測定ガス中のNO成分に対する還元能力を弱めた、あるいは還元能力のない材料を用いている。この場合、例えば La_3CuO_4 等のペロブスカイト構造を有する化合物、あるいはAu等の触媒活性の低い金属とセラミックスのサーメット、あるいはAu等の触媒活性の低い金属とPt族金属とセラミックスのサーメットで構成されることが好ましい。更に、電極材料にAuとPt族金属の合金を用いる場合は、Au添加量を金属成分全体の0.03～35vol%にすることが好ましい。

【0121】そして、前記補助ポンプセル142における補助ポンプ電極144と基準電極74間に、外部の直流電源146を通じて所望の一定電圧 $Vp3$ を印加することにより、第2室62内の雰囲気中の酸素を基準ガス導入空間54に汲み出せるようになっている。

【0122】これによって、第2室62内の雰囲気中の酸素分圧が、実質的に被測定ガス成分（NOx）が還元又は分解され得ない状況下で、かつ目的成分量の測定に実質的に影響がない低い酸素分圧値とされる。この場合、第1室60における主ポンプセル68の働きにより、この第2室62内に導入される酸素の量の変化は、被測定ガスの変化よりも大幅に縮小されるため、第2室62における酸素分圧は精度よく一定に制御される。

【0123】また、この第3の実施の形態に係るガスセンサ50Cにおいては、前記直流電源86は、第3の拡

散律速部140により制限されたNOxの流入下において、測定用ポンプセル84で分解時に生成した酸素のポンピングに対して限界電流を与える大きさの電圧を印加できるようになっている。

【0124】従って、前記構成を有する第3の実施の形態に係るガスセンサ50Cにおいては、前記第2室62内において酸素分圧が制御された被測定ガスは、第3の拡散律速部140を通じて所定の拡散抵抗の下に、検出電極82に導かれることとなる。

【0125】ところで、前記主ポンプセル68を動作させて第1室60内の雰囲気中の酸素分圧をNOx測定に実質的に影響がない低い酸素分圧値に制御しようとしたとき、換言すれば、制御用酸素分圧検出セル76にて検出される電圧 $V1$ が一定となるように、フィードバック制御系80を通じて可変電源70のポンプ電圧 $Vp1$ を調整したとき、被測定ガス中の酸素濃度が大きく、例えば0～20%に変化すると、通常、第2室62内の雰囲気及び検出電極82付近の雰囲気中の各酸素分圧は、僅かに変化ようになる。これは、被測定ガス中の酸素濃度が高くなると、測定電極72上の第1室60の幅方向及び厚み方向に酸素濃度分布が生じ、この酸素濃度分布が被測定ガス中の酸素濃度により変化するためであると考えられる。

【0126】しかし、この第3の実施の形態に係るガスセンサ50Cにおいては、第2室62に対して、その内部の雰囲気中の酸素分圧を常に一定に低い酸素分圧値となるように、補助ポンプセル142を設けるようにしているため、第1室60から第2室62に導入される雰囲気中の酸素分圧が被測定ガスの酸素濃度に応じて変化しても、前記補助ポンプセル142のポンプ動作によって、第2室62内の雰囲気中の酸素分圧を常に一定の低い値とすることができ、その結果、NOxの測定に実質的に影響がない低い酸素分圧値に制御することができる。

【0127】そして、検出電極82に導入された被測定ガスのNOxは、該検出電極82の周りにおいて還元又は分解されて、例えば $NO \rightarrow 1/2 N_2 + 1/2 O_2$ の反応が引き起こされる。このとき、測定用ポンプセル84を構成する検出電極82と基準電極74との間には、酸素が第2室62から基準ガス導入空間54側に汲み出される方向に、所定の電圧 $Vp2$ 、例えば430mV（700℃）が印加される。

【0128】従って、測定用ポンプセル84に流れるポンプ電流 $Ip2$ は、第2室62に導かれる雰囲気中の酸素濃度、即ち、第2室62内の酸素濃度と検出電極82にてNOxが還元又は分解されて発生した酸素濃度との和に比例した値となる。

【0129】この場合、第2室62内の雰囲気中の酸素濃度は、補助ポンプセル142にて一定に制御されていることから、前記測定用ポンプセル84に流れるポンプ電流 $Ip2$ は、NOxの濃度に比例することになる。ま

た、この NO_x の濃度は、第3の拡散律速部140にて制限される NO_x の拡散量に対応していることから、被測定ガスの酸素濃度が大きく変化したとしても、測定用ポンプセル84から電流計88を通じて正確に NO_x 濃度を測定することが可能となる。

【0130】例えば、補助ポンプセル142にて制御された第2室62内の雰囲気中の酸素分圧が 0.02 ppm で、被測定ガス中の NO_x 成分たる NO 濃度が 100 ppm とすると、 NO が還元又は分解されて発生する酸素濃度 50 ppm と第2室62内の雰囲気中の酸素濃度 0.02 ppm との和(= 50.02 ppm)に相当するポンプ電流 I_{p2} が流れることとなる。従って、測定用ポンプセル84におけるポンプ電流値 I_{p2} は、ほとんどが NO が還元又は分解された量を表し、そのため、被測定ガス中の酸素濃度に依存するようなこともない。

【0131】次に、図16を参照しながら第4の実施の形態に係るガスセンサ50Dについて説明する。なお、図13及び図15と対応するものについては同符号を付してその重複説明を省略する。

【0132】この第4の実施の形態に係るガスセンサ50Dは、図16に示すように、前記第2の実施の形態に係るガスセンサ50B(図13参照)とほぼ同じ構成を有するが、第3の実施の形態に係るガスセンサ50C

(図15参照)と同じように、測定用酸素分圧検出セル130における検出電極132を被覆するように、第3の拡散律速部140を構成する多孔質 Al_2O_3 層あるいは多孔質 ZrO_3 層が形成されている点と、補助ポンプセル142が設けられている点で異なる。

【0133】この場合、前記第3の実施の形態に係るガスセンサ50Cと同様に、第2室62内の雰囲気中の酸素分圧が、実質的に被測定ガス成分(NO_x)が還元又は分解され得ない状況下で、かつ目的成分量の測定に実質的に影響がない低い酸素分圧値とされ、第1室60における主ポンプセル68の働きにより、この第2室62内に導入される酸素の量の変化は、被測定ガスの変化よりも大幅に縮小されるため、第2室62における酸素分圧は精度よく一定に制御される。

【0134】従って、被測定ガスの酸素濃度が大きく変化したとしても、測定用酸素分圧検出セル130から電圧計134を通じて正確に NO_x 濃度を測定することが可能となる。

【0135】前記第4の実施の形態に係るガスセンサ50Dの検出原理を説明すると、まず、外部空間の NO 濃度が 0 ppm のとき、第1室60内の雰囲気中の酸素分圧が $1.3 \times 10^{-7} \text{ atm}$ 、即ち、起電力 V_1 は約 300 mV に保たれるように、主ポンプセル68におけるポンプ電圧 V_{p1} を制御する。

【0136】次に、補助ポンプセル142に印加される設定電圧 V_{p3} を 460 mV に設定する。補助ポンプセル142の作用により、第2室62内の酸素分圧は、

$6.1 \times 10^{-11} \text{ atm}$ に制御され、その結果、前記測定用酸素分圧検出セル130における検出電極132と基準電極74との間の起電力 V_2 は約 460 mV となる。

【0137】この場合、第2室62内の酸素分圧が $6.1 \times 10^{-11} \text{ atm}$ であっても、第1室60内の酸素分圧が $1.3 \times 10^{-7} \text{ atm}$ であるため、可燃ガス成分は第1室60内で酸化され、 NO_x 感度に影響しない。

【0138】そして、外部空間の NO_x 濃度が徐々に増加すると、前記検出電極132も上述した測定用ポンプセル84(図2参照)における検出電極82と同様に、 NO_x 還元触媒として機能することから、前記検出電極132では、 NO_x の還元又は分解反応が引き起こされ、該検出電極132の周りの雰囲気中の酸素濃度が上がり、これによって、検出電極132と基準電極74間に発生する起電力 V_2 が徐々に低下することとなる。そして、この起電力 V_2 の低下の度合いが、 NO 濃度を表すことになる。つまり、前記検出電極132と基準電極74と第1の固体電解質層52dとから構成される測定用酸素分圧検出セル130から出力される起電力 V_2 が、被測定ガス中の NO 濃度を表すことになる。

【0139】ここで、一つの実験例を示す。この実験例は、前記第4の実施の形態に係るガスセンサ50Dと同じ構成を有し、かつ、絶縁層として緻密化絶縁層を用いた実施例と、絶縁層として図18に示す従来例に係るガスセンサと同様に多孔質絶縁層を用いた比較例を用意し、基本ガス成分が $\text{NO}-\text{O}_2-\text{H}_2-\text{O}-\text{N}_2$ 系である被測定ガス中の NO 濃度を $0 \sim 1000 \text{ ppm}$ に変化させたときに測定用酸素分圧検出セル130において発生する起電力 V_2 の変化をみたものである。

【0140】なお、前記実施例においては、主ポンプセル68のポンプ電圧 V_{p1} (起電力 V_1 と等価)を 300 mV 、補助ポンプセル142の補助ポンプ電圧 V_{p3} を 460 mV としている。

【0141】この実験例の実験結果を図17に示す。この図17において、実線で示す特性が実施例の実験結果を示し、破線で示す特性が比較例の実験結果を示す。

【0142】この図17の実験結果から明らかなように、実施例の場合、絶縁層を緻密化することで、 NO 濃度 $=0 \text{ ppm}$ のときの起電力 V_2 を比較例の場合よりも高い値、具体的には、理想状態での値である補助ポンプ電圧値 V_{p3} とほぼ同じにすることができ、低濃度での感度(起電力 V_2 の減少度合い)を高くすることができる。

【0143】これにより、被測定ガス中に NO 成分を含めた場合において、その NO 量に応じた起電力 V_2 が、測定用酸素分圧検出セル130を構成する検出電極132と基準電極74との間に発生し、この起電力 V_2 を検出することによって、正確な NO 量を求めることができる。

【0144】このように、前記第4の実施の形態に係るガスセンサ50Dにおいても、第1室60内の酸素分圧を測定する測定電極72と、内側ポンプ電極64と、第2室62内の酸化物の量を測定する検出電極132とに接続される各リード線102a、102c及び102dを、緻密化絶縁層104a、104c及び104dによって挟設することで、その絶縁状態を好適に維持するとともに、外部からの酸素の侵入を良好に阻止するように構成しているため、前記酸化物の量を高精度に測定することができる。

【0145】前記第2～第4の実施の形態に係るガスセンサ50B～50Dにおいても、前記第1の実施の形態に係るガスセンサ50Aと同様に、被測定ガスに含まれる可燃ガス、例えば、CO、炭化水素等の量を高精度に測定するセンサにも適用することができる。

【0146】上述した第1～第4の実施の形態に係るガスセンサ50A～50Dでは、第1室60に対して第2室62が1つだけ連結された場合について説明したが、前記第1室60に対して前記第2室62を複数連結し、種類の異なる複数の酸化物を同時に測定するように構成することもできる。

【0147】例えば、第2室62に対して、拡散律速部を介して前記第2室62と同一構成からなる第3室を直列に連結して設け、前記第2室62に例えば測定用ポンプセルが設けられた場合に、その検出電極82に印加されるポンプ電圧 V_p 2と異なるポンプ電圧を前記第3室の検出電極に印加することにより、第2室62とは種類の異なる酸化物の測定を行うことができる。これは、第2室に前記測定用ポンプセルに代えて測定用酸素分圧検出セルを設けた場合も同様である。

【0148】また、前記第2室や第3室にて測定される酸化物としては、例えば、NO、NO₂、CO₂、H₂O、SO₂等を掲げることができる。また、前記第3室は、前記第2室に対して並列に連結することもできる。

【0149】なお、この発明に係るガスセンサは、上述の実施の形態に限らず、この発明の要旨を逸脱することなく、種々の構成を採り得ることはもちろんである。

【0150】

【発明の効果】本発明のガスセンサによれば、少なくとも第2室内の電極に接続されるリード線を緻密化された絶縁材料を用いて保持することにより前記リード線を介して外部から無用な酸素が室内に侵入することがなく、従って、測定対象物である酸化物から得られる酸素に基づいて前記酸化物の量を極めて高精度に測定することができる。なお、前記絶縁材料を介して室内と室外とが連結されないように、前記絶縁材料を設定することで、前記無用な酸素の侵入を一層好適に阻止することができる。

【0151】また、本発明では、被測定ガスに含まれる可燃性ガスの量を高精度に測定することもできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1の実施の形態に係るガスセンサを示す平面図である。

【図2】図1におけるA-A線上の断面図である。

【図3】図2におけるB-B線上の断面図である。

【図4】第1の実験例の実験結果を示すもので、被測定ガスに含まれるNOの濃度と、測定用ポンプセルに流れるポンプ電流 I_p 2との関係を示す特性図である。

【図5】絶縁材料の気孔率に対する物質の酸素の侵入し易さを表す関係説明図である。

【図6】絶縁層の他の実施の形態例（第1の変形例）の構成図である。

【図7】絶縁層の他の実施の形態例（第2の変形例）の構成図である。

【図8】絶縁層の他の実施の形態例（第3の変形例）の構成図である。

【図9】絶縁層の他の実施の形態例（第4の変形例）の構成図である。

【図10】絶縁層の他の実施の形態例（第5の変形例）の構成図である。

【図11】第2室の他の実施の形態例を示す断面図である。

【図12】第2の実験例の実験結果を示すもので、被測定ガスに含まれる可燃性ガスであるC₃H₈の濃度と、測定用ポンプセルに流れるポンプ電流 I_p 2との関係を示す特性図である。

【図13】第2の実施の形態に係るガスセンサを示す断面図である。

【図14】第3の実験例の実験結果を示すもので、制御用酸素分圧検出セルにて発生する酸素濃淡電池起電力 V_1 と、測定用酸素分圧検出セルにて発生する酸素濃淡電池起電力 V_2 との関係を示す特性図である。

【図15】第3の実施の形態に係るガスセンサを示す断面図である。

【図16】第4の実施の形態に係るガスセンサを示す断面図である。

【図17】第4の実施の形態に係るガスセンサにおいて、NO濃度の変化に対する測定用酸素分圧検出セルにて発生する起電力の変化を比較例と共に示す特性図である。

【図18】従来技術に係るガス分析装置の断面構成図である。

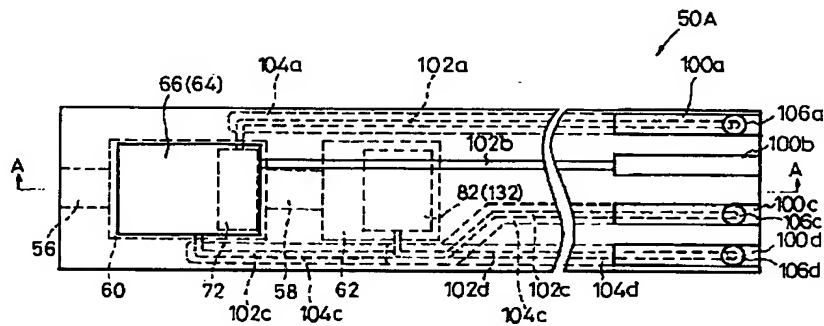
【符号の説明】

50A～50D…ガスセンサ	52a…第1の基板層
52b…第2の基板層	52c…第1のスペーサ層
52d…第1の固体電解質層	52e…第2のスペーサ層
52f…第2の固体電解質層	54…基準ガス

導入空間		102a~102d…リード線
56…第1の拡散律速部	58…第2の拡	104a、104c、104d…緻密化絶縁層
散律速部		112a、112c、112d…緻密化絶縁層
60…第1室	62…第2室	114a、114c、114d…緻密化絶縁層
64…内側ポンプ電極	66…外側ポン	116a、116c、116d…緻密化絶縁層
プ電極		120…緻密化絶縁層
68…主ポンプセル	70…可変電源	122a、122c、122d…緻密化絶縁層
72…測定電極	74…基準電極	124a、124c、124d…緻密化絶縁層
76…制御用酸素分圧検出セル	82、132…	130…測定用酸素分圧検出セル
検出電極		140…第3の
84…測定用ポンプセル	100a~10	拡散律速部
0d…コネクタ電極		142…補助ポンプセル
		144…補助ポ
		ンプ電極

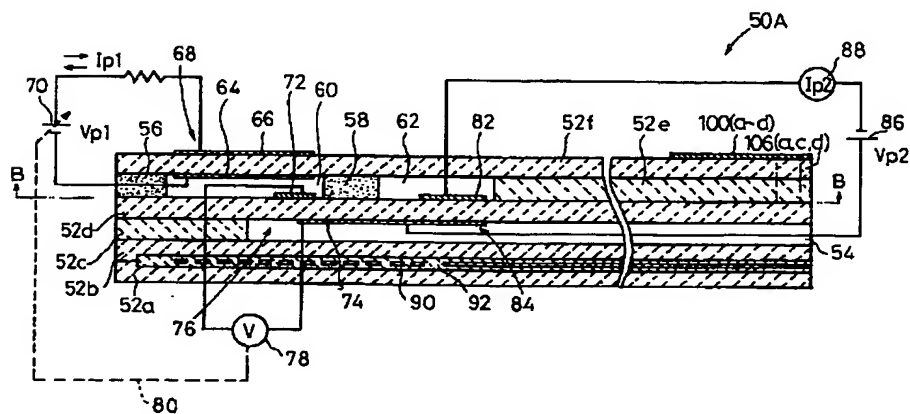
【図1】

FIG. 1



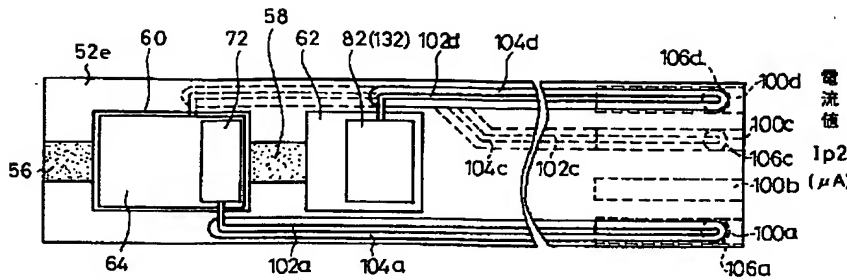
【図2】

FIG. 2



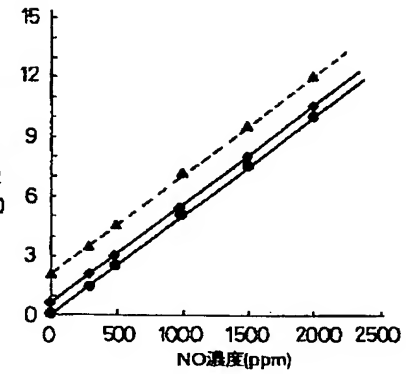
【図3】

FIG. 3



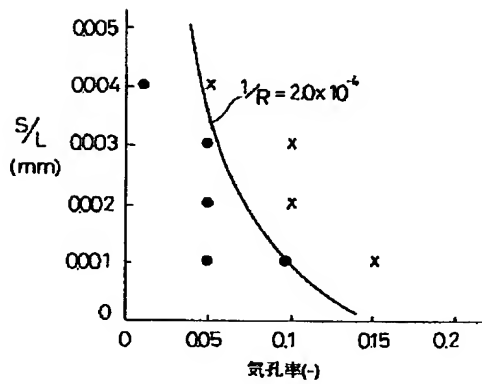
【図4】

FIG. 4



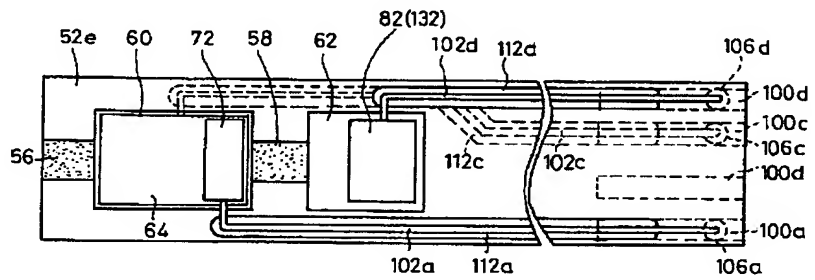
【図5】

FIG. 5



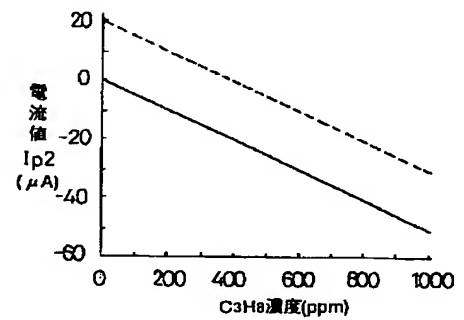
【図6】

FIG. 6



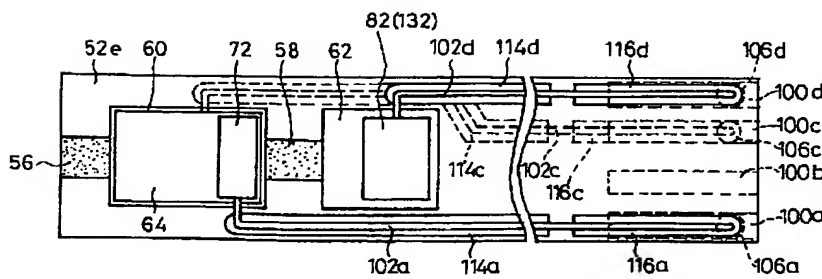
【図12】

FIG. 12



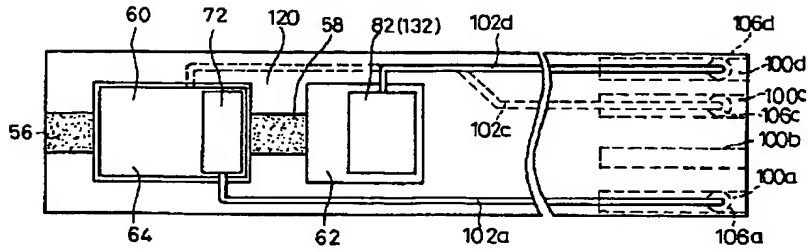
【図7】

FIG. 7



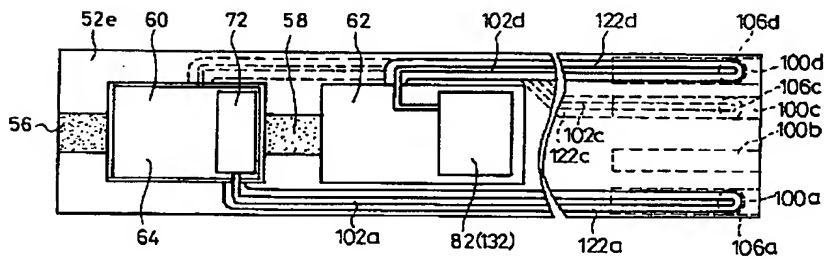
【図8】

FIG. 8



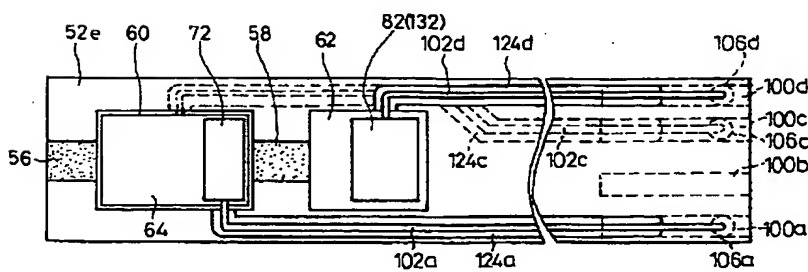
【図9】

FIG. 9



【図10】

FIG. 10



【図14】

FIG. 14

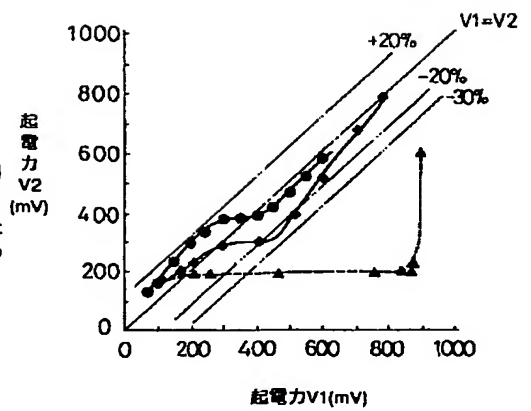


FIG.11

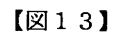


FIG.13

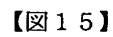
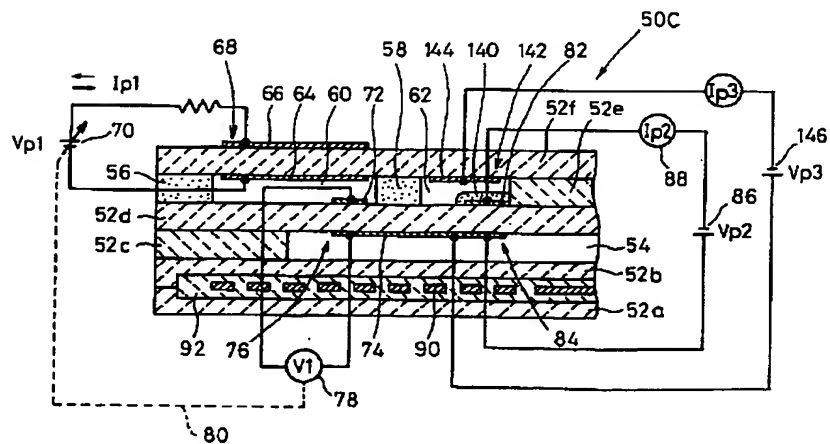
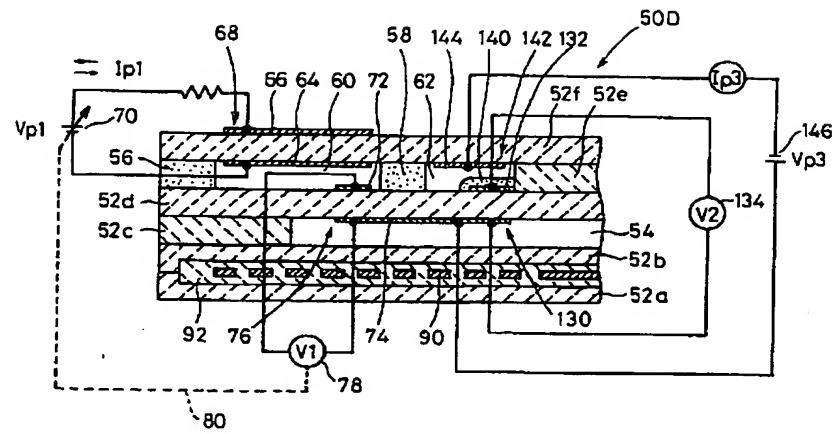


FIG. 15



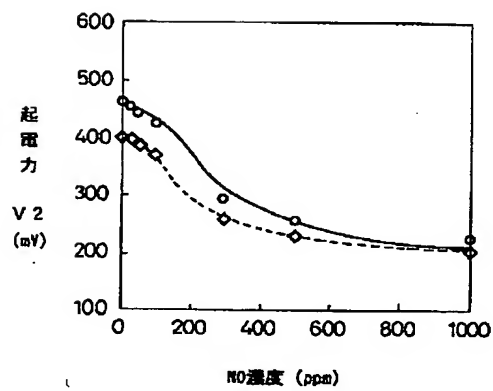
【図16】

FIG.16



【図17】

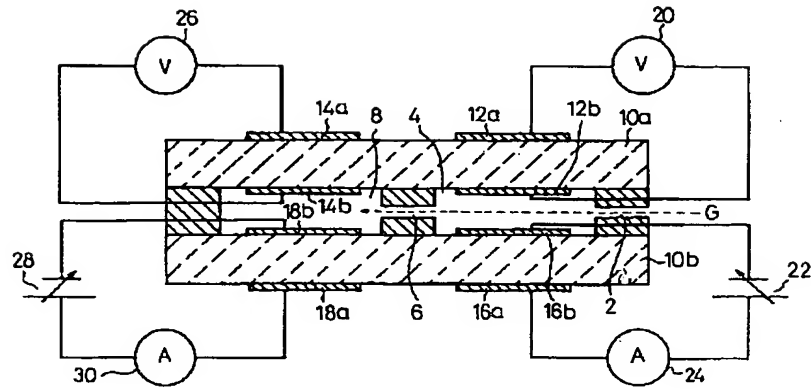
FIG.17



<測定条件>
 ベースガス : $\text{NO}-\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ 系
 $\text{O}_2=0.3\%$
 $\text{H}_2\text{O}=3.0\%$
 ガス流量 : 500 cc/min
 素子温度 : 700 °C
 $V_1 : 300 \text{ mV}$
 $V_{p3} : 450 \text{ mV}$

【図18】

FIG.18



フロントページの続き

(51)Int. Cl. 6

識別記号

庁内整理番号

F I

G O I N 27/46

技術表示箇所

3 7 6